

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080936

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

---

(51)Int.Cl. C23C 14/14  
C03C 17/09  
C23C 14/34  
G02B 5/00  
G02B 5/20

---

(21)Application number : 09-242257

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 08.09.1997

(72)Inventor : KUBOI TAKESHI  
UENO TOMONORI

---

(54) THIN FILM FOR BLACK MATRIX, AND TARGET FOR FILM FORMATION FOR BLACK MATRIX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film for black matrix, combining excellent optical properties with excellent corrosion resistance and capable of taking the place of chromium, and a target for film formation for the black matrix.

SOLUTION: The thin film for black matrix has a composition consisting of, by weight, 0.5-35% Ta and the balance essentially Ni, or further, B is added by 5 wt.% to the above composition. This thin film can be obtained by using a target for film formation, having a composition consisting of, by weight, 0.5-35% Ta and the balance essentially Ni or further containing 5% B.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(3)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 8 0 9 3 6

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 3 月 2 6 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C23C 14/14			C23C 14/14	D
C03C 17/09			C03C 17/09	
C23C 14/34			C23C 14/34	A
G02B 5/00			G02B 5/00	B
5/20	101		5/20	101
密査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 4 2 2 5 7

(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 0 8 3

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 久保井 健

島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立  
金属株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 上野 友典

島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立  
金属株式会社冶金研究所内

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリクス用薄膜およびブラックマトリクス成膜用ターゲット

(57) 【要約】

【課題】 クロムに変わることができる優れた光学特性  
および耐食性を兼ね備えたブラックマトリクス用薄膜お  
よびそのための成膜用ターゲットを提供する。

【解決手段】 Ta 0. 5 ~ 3 5 w t %、あるいはさら  
に B を 5 w t % 以下を添加し、残部が実質的に N i から  
なるブラックマトリクス用薄膜である。この薄膜は、T  
a 0. 5 ~ 3 5 w t %、あるいはさらに B 5 w t % 以下  
添加し、残部が実質的に N i からなる成膜用ターゲット  
によって得ることができる。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $Ta0.5 \sim 35 wt\%$ 、残部が実質的に  $Ni$  からなることを特徴とするブラックマトリクス用薄膜。

【請求項 2】  $B$  を  $5 wt\%$  以下含有することを特徴とする請求項 1 に記載のブラックマトリクス用薄膜。

【請求項 3】  $Ta0.5 \sim 35 wt\%$ 、残部が実質的に  $Ni$  からなるブラックマトリクス成膜用ターゲット。

【請求項 4】  $B$  を  $5 wt\%$  以下含有することを特徴とする請求項 3 に記載のブラックマトリクス成膜用ターゲット。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】液晶やプラズマディスプレイなどの表示装置に用いられる遮光膜であるブラックマトリクスおよびこれを形成するためのターゲットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶やプラズマディスプレイなどでは、光源からの光を赤、青、緑の色材を透過させることにより、カラー表示を可能とする部材をカラーフィルターと呼ぶ。このカラーフィルターにある遮光膜は、一般的にブラックマトリクスと呼ばれており、コントラストの向上や色材の混色防止を目的としてガラス基板などに成膜される。ブラックマトリクスの特性で最も重要な特性は光学特性である。光学特性とは、光源からの必要のない光を十分に遮蔽することと、表示側で反射率が高いと外部からの反射光が表示画像のコントラストを低下させるので反射率を低くすることの 2 点である。 20

【0003】従来からブラックマトリクスは、スパッタリング法で成膜を行い、フォトリソグラフィー法によりパターニングする製造方法が主流である。また、特開平 8-220326 号公報に記載されるように、化学組成的には金属クロム、酸化クロム、モリブデン、カーボンなどが用いられるが、金属クロムおよび酸化クロムが遮光性、成膜性などから好適であるとされている。

【0004】ブラックマトリクス形成後のカラーフィルターの製造工程について以下に説明する。まず、上述したようなブラックマトリクスを形成した後、色材を形成する。この工程はブラックマトリクスが形成されているガラス基板上に、着色樹脂をスピン塗布し、その上にポジレジストをスピン塗布する。その状態でマスクを介して露光し、現像によりポジレジストをパターニングして、アルカリ水溶液などを用いてエッチング加工を行い着色樹脂をパターニングする。その後酸性水溶液、温水を用いた洗浄と有機溶液によりポジレジストの剝離を行う。カラーフィルターの場合は、赤、緑、青の 3 種類の色材膜を形成する必要があるため、上述の工程を 3 回繰り返す。さらに保護膜を塗布し、最後に ITO 透明電極膜を形成してカラーフィルターの完成となる。 40

【0005】上述した製造方法はフォトリソグラフィー法であり、種々のカラーフィルター製造方法が提案されている中の 1 つである。しかし、多くの製造方法では、ブラックマトリクスをエッチング加工で形成するため、ブラックマトリクスには特定のエッチング液に対してエッチング性が要求される。一方で、色材膜を形成する際などに、ブラックマトリクスがアルカリや酸性溶液などに触れるので、ブラックマトリクスにはある程度の耐食性が製造上要求される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】クロム膜は、反射率が低く、かつ光を透過しにくい膜となり、ブラックマトリクスとして非常に良い光学特性を有する。また、クロムは上述した色材膜を形成する際などに使用される腐食性溶液に対して優れた耐食性も合わせ持っている。しかし、クロムは、ブラックマトリクスをエッチング加工を行う際に六価クロムが発生するために、環境問題上クロムを用いることは好ましくない。このような問題から、クロムに代えてモリブデンや樹脂によってブラックマトリクスを形成することも検討されているが、十分に光学特性と要求される耐食性と加工精度を兼ね備えるに至っていない。本発明の目的は、クロムに変わることができる優れた光学特性および要求される耐食性を兼ね備えたブラックマトリクス用薄膜およびそのための成膜用ターゲットを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の問題に鑑み、種々の検討を行った。その結果、 $Ni-Ta$  系という従来になかった合金系の薄膜で、クロムと同等の光学特性と特定の腐食液に対する耐食性を合わせもつブラックマトリクスが得られることを見いだした。

【0008】すなわち本発明は、 $Ta0.5 \sim 35 wt\%$ 、残部が実質的に  $Ni$  からなるブラックマトリクス用薄膜である。好ましくは、さらに  $B$  を  $5 wt\%$  以下を添加する。上述した本発明のブラックマトリクス用薄膜は、 $Ta0.5 \sim 35 wt\%$ 、あるいはさらに  $B$  を  $5 wt\%$  以下添加し、残部が実質的に  $Ni$  からなるブラックマトリクス成膜用ターゲットによって得ることができる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の重要な特徴は、ブラックマトリクスとしてニッケル ( $Ni$ ) にタンタル ( $Ta$ ) を  $0.5 \sim 35 wt\%$  含有させた新しい合金系の薄膜を用いたことにある。この  $Ni-Ta$  系の適用により、クロム ( $Cr$ ) に匹敵する光学特性と要求される耐食性を得ることができる。さらに  $Ni-Ta$  系合金ターゲットにホウ素 ( $B$ ) を  $5 wt\%$  以下含有させることにより、光学特性を損なうことなく薄膜の耐食性を向上させることが可能である。耐食性向上のために好ましい  $B$  量は、 $0.0005 wt\%$  以上である。 50

【0010】さらに詳細な説明を加えると、ブラックマトリクスに求められる光学特性は、反射率と光学濃度である。反射率は、たとえば特定波長の光を薄膜に特定角度で入射させ、反射する光を測定することで評価することができる。また、光学濃度は透過光の減衰量を示す値であり、光学濃度  $D = -\log(I/I_0)$  で表すことができる。I は透過光の強度、 $I_0$  は入射光の強度である。すなわち、この光学濃度の数値が高いほど光を遮蔽している。Al などを用いると反射率が高く光学濃度も高くなるが、反射率が高いと、画像のコントラストを低下させる。したがって、できるだけ反射率が低く、光学濃度が高いことがブラックマトリクスとして有利である。

【0011】Ni だけでは、反射率が高くなり、ブラックマトリクスとしての光学特性が得られないため、本発明ではタンタルを含有させた。本発明者によれば、Ni への Ta の含有により、反射率を低下させ、かつ光学濃度の高いブラックマトリクスを得ることができる。また、Ni、Ta の組み合わせは、Cr のように有害物質を発生しないという利点がある。本発明において、Ta の含有量を 0.5 wt % 以上としたのは、これ以下だと明確な光学特性の改善が確認できないためである。また、上限の 35 wt % を越えて含有させると、耐食性が著しく低下するので 35 wt % 以下とした。

【0012】本発明者は、Ta が 35 wt % を越えて含有すると耐食性が低下するメカニズムは以下のように考えている。Ta の含有量が多くなると、平衡状態では NiTa<sub>3</sub> などの金属間化合物が生成するが、スパッタリングで成膜した場合は強制的に Ni に Ta が固溶される。平衡状態の固溶限界を大きく越えた場合、ニッケルに固溶できる程度のタンタル含有量の場合と比較して、歪みを多く持った薄膜となり、耐食性の低下をもたらす。

【0013】さらに、B を 5 wt ppm 含有させると耐食性が向上の効果が認められる。本発明者は、B を含有させることより耐食性が向上するメカニズムは次のように考えている。B は結晶粒界、格子欠陥や表面に偏析しやすく、また Ni-Ni 間の金属結合を強くする効果があることが知られている。Ni-Ta 系合金にホウ素を添加した場合も同様に、B が Ni-Ta 系合金の耐食性の弱い結晶粒界、格子欠陥部分、表面に偏析し、欠陥部分の歪みを緩和し、さらに結合の弱い部分の結合を強める効果を持つためである。ただし、B が 5 wt % を越えて含有させると、耐食性が低下した。このメカニズムは、B が 5 wt % を越えて含有すると格子欠陥などの歪みを緩和するのではなく、B を含有するために歪みを生じることになり、耐食性が低下すると考えている。好ましい B 量は 0.0005 % 以上であり、より好ましくは 0.002 ~ 0.5 wt % である。

【0014】本発明者が検討したところによると、上述したブラックマトリクス薄膜を製造するためのターゲットにおいて、上述した膜組成に対応する組成のターゲットをスパッタリング用ターゲットとして使用することにより、ほぼターゲット組成に一致した薄膜が得られることを確認した。すなわち、本発明の薄膜を得ようとする場合、膜組成にほぼ一致したターゲットを使用することができる。

【0015】

【実施例】本発明の実施例を以下に示す。表 1 に示す化学組成のターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタリング装置を用いて、コーニング社製 #7059 ガラス基板に、約 100 nm の膜厚の薄膜を成膜した試料で評価を行った。表 2 に得られた膜の組成を示す。表 3 に光学特性、表 4 に耐食性の評価結果を示す。

【0016】

【表 1】

試料 No.	化学組成 (wt %)					備 考
	Cr	Ni	Ta	B	Mo	
1	—	99.5	0.5	—	—	本発明
2	—	94.4	5.6	—	—	本発明
3	—	89.9	10.1	—	—	本発明
4	—	80.1	19.9	—	—	本発明
5	—	66.6	33.4	—	—	本発明
6	—	80.0	19.9	0.1	—	本発明
7	—	77.6	18.9	3.5	—	本発明
8	—	64.2	35.8	—	—	比較材
9	100	—	—	—	—	従来例
10	—	—	—	—	100	比較材

【0017】

【表 2】

試料No.	化学組成 (wt%)					備 考
	Cr	Ni	Ta	B	Mo	
1	—	99.8	0.7	—	—	本発明
2	—	94.6	5.4	—	—	本発明
3	—	89.9	10.1	—	—	本発明
4	—	79.7	20.3	—	—	本発明
5	—	67.5	32.5	—	—	本発明
6	—	80.1	19.8	0.1	—	本発明
7	—	77.9	18.5	3.6	—	本発明
8	—	64.2	35.8	—	—	比較材
9	100	—	—	—	—	従来例
10	—	—	—	—	100	比較材

[0018]

[表3]

試料No	反射率 (%)	光学濃度	膜厚 (nm)	評価	備 考
1	59	4.31	100	○	本発明
2	55	4.44	100	○	本発明
3	54	4.58	100	○	本発明
4	54	4.55	101	○	本発明
5	54	4.57	99	○	本発明
6	53	4.62	99	○	本発明
7	54	4.55	100	○	本発明
8	54	4.63	101	○	比較材
9	53	4.57	101	○	従来材
10	59	4.21	103	○	比較材

[0019]

[表4]

試料No	光学濃度の変化量		評価	備 考
	水酸化カルシウム	塩 酸		
1	0.00	0.05	○	本発明
2	0.00	0.03	○	本発明
3	0.00	0.02	○	本発明
4	0.00	0.02	○	本発明
5	0.00	0.04	○	本発明
6	0.00	0.00	○	本発明
7	0.00	0.02	○	本発明
8	0.00	0.31	×	比較材
9	0.00	0.00	○	比較材
10	剥離	剥離	×	比較材

[0020] ここで、光学特性は600nmの波長を行った。反射率は、5度の入射角で測定した。また、光学濃度は光を膜に入射させ、透過光を測定することで評価した。耐食性の評価方法としては、アルカリ溶液としては10wt%の水酸化カルシウム水溶液であり、酸性溶液は10wt%塩酸水溶液を用い、それぞれの水溶液に常温で10分間浸漬して、浸漬前後での光学濃度の変化量で評価した。これは、光学濃度は膜厚と材質に依存するので、耐食試験の前後で光学濃度の変化は薄膜の厚み変化あるいはごく表層の化学的な変質によって変化するため、耐食性の評価として使用できるからである。

[0021] 表1と表2を比較するとわかるように、ほぼターゲットと同じ組成の薄膜を得ることができたことがわかる。また、表3からわかるように、Ni-Ta系、Ni-Ta-B系、および比較のために示したMoは従来から用いられるCrと同等の光学特性を有してい

る。

[0022] 一方、表4の耐食性の評価からわかるように、Moの薄膜はアルカリ性水酸化カルシウム水溶液と酸性塩酸水溶液の両方で剥離する程強く腐食され好ましくないことがわかる。Ni-Taでは本発明品の組成範囲である試料No1~5ではCrと同程度の耐食性を示す。しかし、本発明品の範囲のタンタル含有量を越えているNo8では、耐酸性が劣化することが分かる。また、Ni-Ta-B系では、本発明品であるNo6ではNi-Ta系でTaの含有量が同程度の20wt%であるNo.4よりもさらに耐食性が向上し、Crと全く同一の値となっている。しかし、ホウ素の含有量が多いNo.7では、No.6に比べてやや耐酸性が低下する傾向が見られる。

[0023]

[発明の効果] 従来からブラックマトリクスとして用い

7

られているCrを変更して、本発明のNi-Ta系あるいはNi-Ta-B系のブラックマトリクスを使用して薄膜のエッチング加工などを行うことにより、六価Cr

8

の発生なく液晶のカラーフィルターなどの生産が可能になる。このことは、近年懸念されている環境問題を解決するためには重要である。

BEST AVAILABLE COPY